

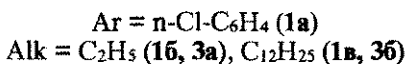
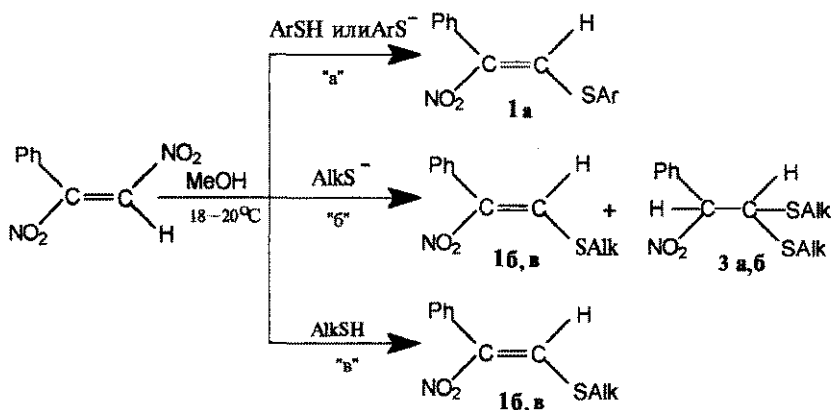
Н.В.Кузьмина, Э.С.Липина, Г.А.Беркова, З.Ф.Павлова,
Т.Ю.Кропотова
(Российский государственный педагогический университет
им. А.И.Герцена)

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ВИНИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ 2-ТИО(СУЛЬФОНИЛ)-1-НИТРОЭТЕНОВ

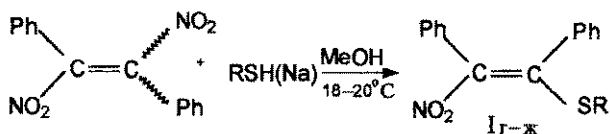
Нитротиио(сульфонил)этенy подобно другим нитроалкенам с нуклеофугными заместителями в β -положении в реакциях с нуклеофилами должны образовывать продукты замещения [1,2]. Эти реакции у тио- и сульфонилаитроэтенoв протекают с разной степенью активности, что определяется различной природой S-функции: электронодонорной - у первых и электроноакцепторной - у вторых. Поляризация двойной связи в нитротииоалкенах значительна, в нитросульфонилаиткенах при высокой ее электрофильности - невелика. Эти различия нашли отражение в спектральных характеристиках [2-4].

2-Алкил(арил)тио-1-нитроэтенy (1), являющиеся наряду с 2-алкил(арил)сульфонил-1-нитроэтенами (2) объектами данного исследования, - сравнительно доступные (хотя и малоизученные) соединения. Среди ряда описанных в литературе путей синтеза первых соединений наиболее изученным является взаимодействие β -функционализированных (NO_2 , Hal) α -нитроалкенов с сероводородом, тиолами или тиолят-ионами, завершающееся замещением нуклеофугной группы на тиогруппу (в β -положение к нитрогруппе) [5].

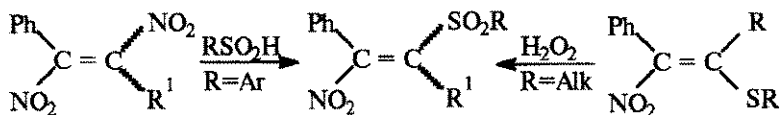
Согласно литературным методикам [5,6] синтез проводят обычно с эквимолекулярным количеством арилтиолят-аниона (путь "а"). Использование этой методики для синтеза 2-алкилтио-1-нитро-1-фенилэтенoв реакцией динитроэтенoв с алкилтиолами, как нами было показано (путь "б"), приводит к смеси продуктов - замещения (1) и последующего присоединения (3), что, вероятно, объясняется большей нуклеофильностью алкилтиолят-аниона по сравнению с арилтиолятом. Кроме того, описаны два синтеза β -этилтио- α -нитроэтена в результате длительного выдерживания динитроэтена в растворе тиола [6]. Для получения исходных нитроалкилтиоэтенoв нами предложена видоизмененная методика (путь "в"), заключающаяся во взаимодействии эквимолеярных количеств динитроэтена и алкилтиола в метаноле, приводящая к достаточно чистым продуктам.



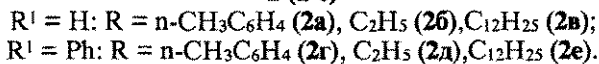
2-Арил(алкил)тио-1-нитро-1,2-дифенилэтенy (**1 г-ж**), синтезируемые из пространственно более затрудненных и, следовательно, менее реакционноспособных 1,2-динитро-1,2-дифенилэтенy, могут быть получены взаимодействием как с тиолят-анионами, так и с тиолами, однако продукты последующего присоединения не были зафиксированы:



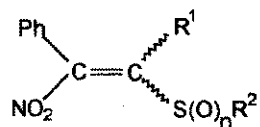
2-Арилсульфонил-1-нитроэтенy (**2 а,г**) получались взаимодействием динитроэтенy с пара-толуолсульфиновой кислотой, а 2-алкилсульфонил-1-нитроэтенy (**2 б,в,д,е**) - окислением соответствующих 2-алкилтио-1-нитроэтенy пероксидом водорода:



2 (а-е)



Спектральные данные и температуры плавления
2-алкилтио-1-нитроэтенон (I) и 2-сульфонил-1-нитроэтенон (II)



№ соед.	n	R ¹	R ²	Т. пл., °С	ИК спектры, ν, см ⁻¹ , CHCl ₃				Спектры ПМР, δ, м.д., CDCl ₃	
					C=C	NO ₂ ^{as}	NO ₂ ^s	SO ₂ R	Ar, R ¹	R ²
1в	0	H	C ₁₂ H ₂₅	112-113					7.02с	1.17м, 0.8м
2в	2	H	C ₁₂ H ₂₅	114-115						
1е	0	Ph	C ₁₂ H ₂₅	45-47	1605	1540 1555	1300		7.02с	1.17м, 0.8м
1ж	0	Ph	CH ₂ C ₆ H ₅	160-162	1605	1550	1300		7.01с	7.01с, 3.47д, 3.37д
2е	2	Ph	C ₁₂ H ₂₅	120-122	1605	1550	1330	1145 1360	7.13-7.38м	1.18м, 0.8м

высокой активацией промежуточного 2-нитро-1-тиоцианато-этена по сравнению с исходным соединением. Однако это объяснение недостаточно, так как 1-галоген-2-нитро-1,2-дифенилэтены в сопоставимых условиях образуют только 1-нитро-2-тиоцианато-1,2-дифенилэтен [8].

Таким образом, в реакциях 1-нитро-2-серосодержащих алкенов с азид- и тиоцианат-ионами получены продукты замещения серосодержащей функции и подтверждена большая реакционная способность нитросульфонилов по сравнению с нитроэтенами.

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры сняты на спектрометре UR-20 в хлороформе в области частот призм NaCl, KBr и LiF.

Спектры ПМР получены на спектрометре Tesla-BC-487 C (80 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт - ГМДС.

С целью очистки веществ и разделения смесей применялся метод колоночной хроматографии. Использовался силикагель марки L 100\400 м, элюотропный ряд растворителей по Траппе.

Таблица 2

Данные элементных анализов

1-нитро-2-тиоэтен (1в,е,ж), 1-нитро-2-сульфонилов (2в,е)
нитроэтена (3б) и 1-нитро-2-тиоцианатоэтена (5)

№ соед.	Вычислено, %			Найдено, %			Формула
	С	Н	N	С	Н	N	
1в	68.77	8.88	4.01	69.03 69.06	8.69 8.68	3.95 3.97	C ₂₀ H ₃₁ NO ₂ S
1е	73.41	8.24	3.29	73.07 73.10	8.48 8.45	3.20 3.20	C ₂₆ H ₃₅ NO ₂ S
1ж	72.62	4.89	4.03	73.01 73.11	4.77 4.77	3.82 3.85	C ₂₁ H ₁₇ NO ₂ S
2в	62.99	8.13	3.67	63.12 63.14	8.47 8.51	3.52 3.53	C ₂₀ H ₃₁ NO ₄ S
2е	68.27	7.66	3.06	69.05 69.03	7.67 7.71	3.09 3.11	C ₂₆ H ₃₅ NO ₂ S ₂
3б	69.69	10.3 4	2.54	69.87 69.85	10.54 10.52	2.68 2.67	C ₃₁ H ₅₈ NO ₂ S ₂
5	63.83	3.55	9.93	63.83 63.88	3.64 3.68	9.98 10.01	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S

Контроль за ходом реакций осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254, для элюирования использовалась смесь гексан:ацетон (2:1).

Исходные динитроэтенны синтезированы нитрованием тетраоксидом азота соответствующих алкинов по методике [11].

п-Толуолсульфиновая кислота получена восстановлением соответствующего сульфохлорида по методике [12].

2-Арил(алкил)тио-1-нитроэтенны (1а,г,д,ж) получены при взаимодействии динитроэтеннов и эквимольных количеств соответствующих тиолятов натрия в метаноле при комнатной температуре по методике [3].

1-Нитро-1-фенил-2-этилтиоэтен (1б). а) 0.38г (0.002 моль) 1,2-динитро-1-фенилэтена в 5 мл метанола при комнатной температуре перемешивали с эквимольным количеством этилтиолята натрия, полученного взаимодействием этилтиола и метилата натрия в метаноле. Через 20 мин реакцию массу концентрировали в вакууме водоструйного насоса, оставшееся масло хроматографировали на колонке с силикагелем, из гексана выделяли белое кристаллическое вещество - 1-нитро-1-фенил-2,2-диэтилтиоэтан (**3а**), т. пл. 27-29°C, выход 0.09г (17%); из хлороформа выделяли по данным спектров ПМР смесь нитроацетата (**3а**) и продукта замещения - 1-нитро-1-фенил-2-этилтиоэтена (**1б**).

б) К раствору 0.38 г (0.002 моль) 1,2-динитро-1-фенилэтена в 5 мл метанола при комнатной температуре приливали раствор 0.12 г (0.002 моль) этилтиола в 3 мл диэтилового эфира. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре 12 ч. После завершения реакции раствор охлаждали. Выпавший ярко-желтый осадок отфильтровали и получили 0.16 г (38%) 1-нитро-1-фенил-2-этилтиоэтена (**1б**), т. пл. 56-58°C (из этанола), (лит. т. пл. 58°C [6]).

2-Додецилтио-1-нитро-1-фенилэтен (1в). а) 0.38 г (0.002 моль) 1,2-динитро-1-фенилэтена в 8 мл метанола перемешивали при комнатной температуре с эквимольным количеством додецилтиолята натрия, полученного взаимодействием 0.4 г (0.002 моль) додецилтиола и метилата натрия в метаноле. Через 30 мин реакцию массу концентрировали в вакууме водоструйного насоса - выпадал белый кристаллический продукт - 2,2-дидодецилтио-1-нитро-1-фенилэтан (**3б**), т. пл. 28-29°C, выход 0.45г (40%), а из фильтра выделяли желтое кристаллическое вещество с т. пл. 112-114°C (из этанола) - 2-додецилтио-1-нитро-1-фенилэтен (**1в**), выход 0.19г (33%).

б) 0.38 г (0.002 моль) 1,2-динитро-1-фенилэтена в 8 мл метанола перемешивали при комнатной температуре с эквимольным количеством додецилтиола в 5 мл диэтилового эфира при комнатной температуре 10 ч. После охлаждения реакционной массы желтый кристаллический продукт отфильтровали и получили 1.5 г (52%) 2-додецилтио-1-нитро-1-фенилэтена (**1в**), выход 0.25 г (36%), т. пл. 112-114°C,

полученный продукт не дает депрессии температуры плавления с образцом, синтезированным по способу «а».

2-Арилсульфонил-1-нитроэтены (Па,г) получены по видоизмененной методике [3] из динитроэтенон и пара-толуолсульфиновой кислоты. К раствору 0.33 г (0.0019 моль) пара-толуолсульфиновой кислоты в 10 мл метанола приливали раствор эквимольного количества 1,2-динитро-1-фенилэтена или Z-1,2-динитро-1.2-дифенилэтена в 8-10 мл метанола. Полученный раствор перемешивали при 18-20°C 25 мин (2а) или 1,5 ч (2г), после чего выпавший продукт отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Получали 0.39 г (56%) 1-нитро-2-п-толилсульфонил-1-фенилэтена (2а), т. пл. 170-171°C (лит. т. пл. 171°C [3]) или 0.27 г (53%) 1-нитро-2-п-толилсульфонил-1,2-дифенилэтена (2г), т. пл. 174-175°C (лит. т. пл. 175°C [3]).

2-Алкилсульфонил-1-нитроэтены (2б,в,д,е) получены окислением соответствующих 2-алкилтио-1-нитроэтенон пероксидом водорода в уксусной кислоте по методике [11].

Фенил- и дифенилфуроксаны (4) получали взаимодействием 1-нитро-2-сульфонил(тио)этенон с 2-кратным избытком азидна натрия в ДМФА по методике [7].

Фенилфуроксан (4а). а) К суспензии 0.06 г (0.0012 моль) азидна натрия в 2 мл ДМФА при комнатной температуре и перемешивании приливали раствор 0.18 г (0.0006 моль) 1-нитро-2-п-толилсульфонил-1-фенилэтена в 3 мл ДМФА. Реакционную массу выдерживали 30 мин при комнатной температуре и выливали в лед, водную фракцию экстрагировали эфиром, органический слой сушили сульфатом магния, растворитель отгоняли, выделяли 0.087 г (90%) фенил-фуроксана (4а), т. пл. 110-111°C (лит. т. пл. 112°C [7]).

б) Аналогично получали продукт из 1-нитро-2-тио-1-фенилэтенон. Реакционную массу выдерживали при нагревании до 60-80°C 120 мин, после чего обрабатывали по методике, описанной в способе «а». Полученное вещество не дает депрессии температуры плавления с образцом, синтезированным по методу «а».

Дифенилфуроксан (4б). а) К суспензии 0.04 г (0.0008 моль) азидна натрия в 2 мл ДМФА при комнатной температуре приливали раствор 0.16 г (0.0004 моль) 1-нитро-2-п-толилсульфонил-1-фенилэтена (2г) в 3 мл ДМФА. Через 1 ч реакционную массу выливали в лед, продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола - получили 0.09 г (95%) дифенилфуроксана (4б), т.пл. 113-115°C (лит. т. пл. 115°C [7]).

б) Аналогично получали продукт из 1-нитро-2-тио-1,2-дифенилэтенон. Реакционную массу выдерживали при нагревании 60-80°C в течение 180 мин, после чего обрабатывали по методике, описанной в способе «а». Полученное вещество не дает депрессии температуры плавления с образцом, синтезированным по методу «а».

1-Нитро-2-тиоциано-1,2-дифенилэтен (5). К раствору 0.2 г (0.005 моль) 1-нитро-1,2-дифенил-2-п-хлорфенилсульфонилэтена в 3 мл абсолютного метанола добавили раствор 0.25 г (0.025 моль) тиоцианата калия в 3 мл абсолютного метанола при комнатной температуре. Реакционную смесь выдержали 5 ч. Выпавший желтый кристаллический продукт отфильтровали - получили 0.11 г (57%) 1-нитро-2-тиоциано-1,2-дифенилэтена (5), т. пл. 180°C (из этанола). Дополнительное количество продукта было выделено концентрированием фильтрата.

1,2-Ди(тиоциано)-1,2-дифенилэтен (6). К раствору 0.85 г (0.003 моль) 1-нитро-1,2-дифенил-2-тиоцианэтена в 3 мл абсолютного метанола добавили раствор 1.80 г (0.015 моль) тиоцианата калия в 5 мл абсолютного метанола при комнатной температуре. Реакционную смесь выдерживали при 60°C в течение 6 ч. После удаления растворителя был получен осмоленный оранжевый кристаллический продукт, который подвергали очистке методом колоночной хроматографии. Из бензола выделяли светло-желтые кристаллы 1,2-ди(тиоциано)-1,2-дифенилэтена (6), т. пл. 79-81°C (из этанола) выход 0.32 г (42%).

Библиография

1. Перекалин В.В., Сопова А.С., Липина Э.С. Непредельные нитросоединения. Л.: Химия, 1982. С. 195-269.
2. Pavlova Z.F., Lipina E.S., Perekalin V.V. // Sulfur Reports. 1995. Vol. 16. P. 149-172.
3. Мухина Е.С., Беркова Г.А., Павлова З.Ф., Липина Э.С., Перекалин В.В. // ЖОрХ. 1990. Т.26. Вып. 7. С. 1447-1453.
4. Мухина Е.С., Павлова З.Ф., Беркова Г.А., Липина Э.С., Мостяева Л.В., Перекалин В.В. // ЖОрХ. 1991. Т.27. Вып. 5. С. 910-918.
5. Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. N.Y.: John Wiley and Sons, 1994. 256 p.
6. Касем Я.А. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГПИ им.А.И.Герцена, 1973. 20 с.
7. Павлова З.Ф., Э.С.Липина. // Герценовские чтения. Л.: ЛГПИ им. А.И.Герцена, 1973. С. 63-67.
8. Rappoport Z., Topol A. // J. Org. Chem. 1989. Vol. 54. N 12. P. 5967-5977.
9. Липина Э.С., Павлова З.Ф., Касем Я.А., Кузьмина Н.В. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. N 8.
10. Park R.P., Ha H., Williard P. // J. Org. Chem. 1991. Vol. 56. N 12. P. 6725- 6727.
11. Williard H. // Lieb. Ann. 1921. Bd. 424. N 12. S. 103; Campbell N., Jhavel J. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 25. P. 2400.
12. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. М.: ИЛ, 1952. С.607.